


Patent number: DE10036713
Publication date: 2001-05-17
Inventor: YAMAGUCHI SHIGERU (JP); TAKAGI MASAHIRO (JP)
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)
Classification:
- **international:** C08F283/00
- **european:** C08L51/08; C08F283/00; C08F283/06; C08L71/02; C08L71/02;
C11D3/37C8H
Application number: DE20001036713 20000727
Priority number(s): JP19990218230 19990730

 US6447696

The graft polymer is obtained by graft polymerization of graft component (B) containing N-vinyl pyrrolidone (b1), mono ethylenic unsaturated monomer (MEUM) (b2), and polyether compound (A). Monomer (b2) contains carboxy group containing MEUM (b2-1) and cationic MEUM (b2-2). The graft polymer contains carboxy group obtained by hydrolyzing monomer (b2-1) containing carboxylic acid (salt). The graft polymer is obtained by graft polymerization of 0.1-1.2 weight parts (wt.pts.) of graft component (B) containing N-vinyl pyrrolidone (b1) and MEUM (b2), and 1 part of polyether compound (A). The number average molecular weight of polyether compound is 200 or more and obtained by polymerizing alkylene oxide component, preferably 50 mol% or more of ethylene oxide. The mono (b2) contains carboxy group containing MEUM (b2-1) and cationic MEUM (b2-2). The graft polymer contains carboxy group obtained by hydrolyzing monomer (b2-1) containing carboxylic acid (salt). 50 mol% or more of the total structural unit of graft polymer is derived from monomer (b2-1). An Independent claim is also included for manufacturing of graft polymer.

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

Off nl gungsschrift
DE 100 36 713 A 1

Int. Cl.⁷:
C 08 F 283/00

21	Aktenzeichen:	100 36 713.5
22	Anmeldetag:	27. 7. 2000
43	Offenlegungstag:	17. 5. 2001

DE 100 36 713 A 1

(30) Unionspriorität:
11 218230 30. 07. 1999 JP

(71) Anmelder:
Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:
Glawe, Delfs, Moll, Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Takagi, Masahito, Ibaraki, Os., JP; Yamaguchi,
Shigeru, Yao, Os., JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4) Pfropfpolymer, Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung

Die Erfindung betrifft: ein neues Pfropfpolymer mit guter Hydrophilie, das eine ausgezeichnete Absorptionseigenschaft und Dispergierbarkeit aufweist; ein Kesselsteingegenmittel sowie ein Waschmitteladditiv, wobei für beide dieses Pfropfpolymer verwendet wird. Das Pfropfpolymer wird mit einem Herstellverfahren erhalten, das die Schritte umfaßt: Polymerisation einer Alkylperoxydkomponente mit einem Ethylenoxidanteil von mindestens 50 mol-%, wobei eine Polyetherverbindung (A) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von mindestens 200 erhalten wird; Pfropfpolymerisieren einer Pfropfkomponente (B) auf die Polyetherverbindung (A) in einem bestimmten Verhältnis, wobei die Pfropfkomponente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei in dem Fall, daß das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) umfaßt, das ein Monomer mit einer Struktur umfaßt, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, das erhaltene Polymer in der Weise hydrolysiert wird, daß zumindest 50 mol-% aller von dem Monomeren (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen. Das so erhaltene Pfropfpolymer wird als Kesselsteingegenmittel und als Waschmitteladditiv verwendet.

DE 100 36 713 A 1

Die Erfindung betrifft eine neues Pfropfpolymer, das als Kesselsteingegenmittel oder als Waschmitteladditiv verwendet werden kann.

Kesselsteingegenmittel verhindern die Ausbildung von Kesselstein, wie Calciumcarbonat, aus Wasser, indem sie Kristallkeime des Kesselsteins absorbieren und verteilen (Schwelleneffekt). Um eine solche Wirkung im Wasser entfalten zu können, ist es wichtig, daß das Kesselsteingegenmittel eine gute Hydrophilie aufweist, sowie die Fähigkeit, derartige Keime aufzunehmen und zu verteilen.

In den letzten Jahren wurden Waschmittel immer kompakter, und sie enthalten im Allgemeinen nicht nur Tenside, sondern auch synthetische Polymere, wie Acrylsäurepolymere und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere als Waschmitteladditive. Gegenwärtig können solche herkömmlichen synthetischen Polymere die während des Waschens und des Spülens auftretende Migration von Farbstoffen von einem Kleidungsstück auf ein anderes Kleidungsstück nicht verhindern.

Als Kesselsteingegenmittel und Waschmitteladditive wurden bisher wegen ihrer Fähigkeit, Chelate ausbilden zu können sowie wegen ihrer guten Dispergierbarkeit meist Polymere, die durch Polymerisation ungesättigter Carbonsäuremonomere, wie Acrylsäure, erhalten wurden, oder Copolymere dieser Monomeren mit anderen Monomeren verwendet. Weiter wurden wegen ihrer guten Dispergierbarkeit und Löslichkeit Pfropfpolymere verwendet, die durch Pfropfpolymerisation von ungesättigten Carbonsäuremonomeren (z. B. Acrylsäure), Vinylacetat oder (Meth)acrylatestern auf Polyetherverbindungen erhalten wurden.

Um die oben genannten Pfropfpolymere zu verbessern, wurde auch versucht, N-Vinylpyrrolidon zu pfropfpolymerisieren. So wird in der JP-A-260995/1988 von einem Pfropfpolymer berichtet, das als Mittel zur Vermeidung eines Vergrauens auf der Wäsche verwendet wird, und das erhalten wurde, indem in bestimmten Verhältnissen (b) N-Vinylpyrrolidon und (c) zumindest ein Vinylester, der aus einer gesättigten Monocarbonsäure mit 1-6 Kohlenstoffatomen und/oder einem Methyl- oder Ethylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure erhalten wurde, auf ein (a) Poly(alkylenoxid) pfropfpolymerisiert wurde, das auf Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid zurückgeht. Das Pfropfpolymer zeigt jedoch nur eine geringe Hydrophilie, weil das Verhältnis von Poly(alkylenoxid) (a) (das die Basis des Pfropfpolymeren bildet) zu den Pfropfkomponten (b) und (c) gering ist, und weil nur bis zu 15 mol-% des gesamten Esters (c) hydrolysiert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Pfropfpolymer zur Verfügung zu stellen, das eine gute Hydrophilie aufweist sowie eine gute Absorptionsfähigkeit und Dispergierbarkeit; sowie ein Kesselsteingegenmittel und ein Waschmitteladditiv, welche beide die Verwendung dieses Pfropfpolymeren umfassen.

Die Erfinder haben ausführliche Untersuchungen durchgeführt, um die Aufgabe zu lösen. Als Ergebnis fanden sie, daß eine gute Hydrophilie erhalten bleibt und die Dispergierbarkeit und die Absorptionsfähigkeit verbessert wird, wenn eine Oxyethylenkette und eine Pyrrolidongruppe nebeneinander vorliegen und der Anteil der Oxyethylenkette, welche das Rückgrat des Pfropfpolymeren bildet, nicht geringer als eine bestimmte Menge gewählt wird.

Ein erfindungsgemäßes Pfropfpolymer ist das Produkt eines Verfahrens, mit dem Schritt der Pfropfpolymerisierung einer Pfropfkompontente (B) auf eine Polyetherverbindung (A) in einem solchen Verhältnis, daß die Pfropfkompontente (B) im Bereich von 0,1 bis 1, 2 Gewichtsteile pro 1 Ge-

wichtsteil der Polyetherverbindung (A) liegt, wobei die Polyetherverbindung (A) nach einem Verfahren erhalten wurde, das den Schritt umfaßt, in dem eine Alkylenoxidkomponente mit einem Ethylenoxidanteil von zumindest 50 mol-% polymerisiert wird, und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von mindestens 200 aufweist, und wobei weiter die Pfropfkompontente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfaßt, wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer sein kann, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführbar ist, wobei in dem Fall, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer umfaßt, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführbar ist, mindestens 50 mol-% aller vom Monomer (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich solcher Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse aus dem Monomeren mit der obigen Struktur erhältlich sind, wobei wenn durch Hydrolyse ein Carbonsäuresalz gebildet wird, dieses auch als Carboxylgruppe gezählt wird.

Das Herstellungsverfahren für das Pfropfpolymer umfaßt erfindungsgemäß die folgenden Schritte: Polymerisation einer Alkylenoxidkomponente mit einem Anteil an Ethylenoxid von zumindest 50 mol-% unter Erhalt einer Polyetherverbindung (A) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von mindestens 200; sowie Pfropfpolymerisieren einer Pfropfkompontente (B) auf die Polyetherverbindung (A) in einem Anteil, daß die Pfropfkompontente (B) einen Anteil von 0,1-1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) aufweist, wobei die Pfropfkompontente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfassen kann, und wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer mit einer Struktur sein kann, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann, wobei das Herstellungsverfahren in dem Fall, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer enthält, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann, weiter den Schritt umfaßt, in dem das erhaltene Pfropfpolymer hydrolysiert wird, wobei der Hydrolyseschritt in der Weise ausgeführt wird, daß mindestens 50 mol-% aller Struktureinheiten, die sich aus dem Monomer (b2-1) ableiten, eine Carboxylgruppe aufweisen können, einschließlich von Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse der Monomeren mit der oben genannten Struktur erhalten werden, unter der Bedingung, daß wenn bei der Hydrolyse Carbonsäuresalze gebildet werden, auch dieses Carbonsäuresalz als Carboxylgruppe gezählt wird.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel enthält erfindungsgemäß als wesentlichen Bestandteil das oben beschriebene Pfropfpolymer.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv enthält erfindungsgemäß als wesentlichen Bestandteil das oben beschriebene Pfropfpolymer.

Dieses und andere Aufgaben sowie die Vorteile der Erfindung werden in der folgenden detaillierten Beschreibung genauer erläutert.

Das erfindungsgemäße Pfropfpolymer wird durch ein Verfahren erhalten, das den Schritt umfaßt, in dem eine Pfropfkompontente (B) auf eine Polyetherverbindung (A)

pfropfpolymerisiert wird, wobei die Polyetherverbindung (A) mit einem Verfahren erhalten wurde, das den Schritt umfaßt, in dem eine Ethylenoxid enthaltende Alkylenoxidkomponente polymerisiert wird.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, daß die Pfropfpolymerisation bei einem solchen Verhältnis ausgeführt wird, das die Pfropfkomponente (B) einen Anteil im Bereich von 0,1–1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) aufweist. Ist der Anteil der Pfropfkomponente (B) geringer als 0,1 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A), ist die Menge an N-Vinylpyrrolidon (b1), die als wesentliche Komponente in der Pfropfkomponente (B) enthalten ist, zu gering, weshalb die Absorptionseigenschaften der Pyrrolidongruppe nicht genügend wirksam zur Geltung gelangen können. Ist der Anteil der Pfropfkomponente (B) dagegen höher als 1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A), ist der Anteil der Polyetherverbindung (A) zu gering, so daß die Dispergierbarkeit und die Hydrophilie der Oxyethylenkette nicht genügend zur Geltung gelangt, und weiter, die Anzahl der Stellen, die für ein Auffropfen zur Verfügung stehen, zu gering, so daß die Pfropfpolymerisation selbst nur schwierig durchgeführt werden kann. Enthält die unten beschriebene Pfropfkomponente (B) ferner ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) neben dem N-Vinylpyrrolidon (b1), werden die gesamten Gewichtsteile des N-Vinylpyrrolidons (b1) und des monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) als die Gewichtsteile der Pfropfkomponente (B) gezählt.

Die Polyetherverbindung (A), wie sie für die vorliegende Erfindung verwendet wird, wird durch ein Verfahren erhalten, das den Schritt einer Polymerisation einer Alkylenoxidkomponente umfaßt, die als wesentlichen Bestandteil Ethylenoxid enthält, sowie gegebenenfalls auch ein weiteres Alkylenoxid enthält, wobei die Alkylenoxidkomponente einen Ethylenoxidgehalt von mindestens 50 mol-%, vorzugsweise mindestens 70 mol-% umfaßt. Ist der Ethylenoxidgehalt geringer als 50 mol-%, ist die Hydrophilie des Pfropfpolymeren so gering, daß keine zufriedenstellende Dispergierbarkeit erhalten werden kann.

Das oben erwähnte weitere Alkylenoxid, das gegebenenfalls weiter in der Alkylenoxidkomponente enthalten sein kann, unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, sofern sie ein Ether ist, die mit Ethylenoxid copolymerisierbar ist. Bestimmte Beispiele sind Propylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Allylglycidylether, sowie Phenylglycidylether. Diese Alkylenoxide können allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

Die Polyetherverbindung (A), wie sie für die Erfindung verwendet wird, weist ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von zumindest 200 auf. Die obere Grenze des zahlengemittelten Molekulargewichts der Polyetherverbindung (A) unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, beträgt aber vorzugsweise 100.000. Sofern das zahlengemittelte Molekulargewicht der Polyetherverbindung (A) geringer als 200 ist, kann das Molekulargewicht des erhaltenen Pfropfpolymeren so gering sein, daß die Dispergierbarkeit nicht ausreichend deutlich zur Geltung gelangt. Ist das zahlengemittelte Molekulargewicht der Polyetherverbindung (A) andererseits höher als 100.000, besteht der Nachteil darin, daß die Viskosität dazu neigt, so stark anzusteigen, daß die Polyetherverbindung (A) während der Durchführung der Pfropfpolymerisation schwierig zu handhaben ist.

Das N-Vinylpyrrolidon (b1) ist für die Pfropfkomponente unentbehrlich. Ist in dem Pfropfpolymeren die Pyrrolidongruppe enthalten, wird eine sehr gute Dispergierbarkeit und ein sehr gutes Absorptionsvermögen erreicht. Wird das erhaltene Pfropfpolymer als Kesselsteingegenmittel verwen-

det, kann das Auftreten von Kesselstein wirksam vermieden werden, wird das Pfropfpolymer als Waschmittelladditiv verwendet, können die von der Faser in das Wasser ausgespülten Farbstoffe absorbiert und verteilt werden, um so zu vermeiden, daß die Farbstoffe auf andere Fasern wandern.

Die für die Erfindung verwendete Pfropfkomponente (B) kann neben dem N-Vinylpyrrolidon (b1) das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) enthalten, da durch die Anwesenheit des monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) im Pfropfpolymeren eine bessere Dispergierbarkeit erreicht werden kann. Vorzugsweise enthält das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2), wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer sein kann, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann. Diese monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) können entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Enthält die Pfropfkomponente (B) ferner das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2), wird das Gewichtsverhältnis zwischen dem N-Vinylpyrrolidon (b1) und dem monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) so gewählt, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) vorzugsweise einen Anteil im Bereich von 0–5 Gewichtsteilen, insbesondere im Bereich von 0–3 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil des N-Vinylpyrrolidons (b1) aufweist. Ist der Anteil des monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) größer als dieser Bereich, entsteht als Nachteil, daß der Gehalt an N-Vinylpyrrolidon (b1) so gering wird, daß die Absorptionswirkung der Pyrrolidongruppe nicht ausreichend zur Wirkung gelangt.

Bestimmte Beispiele für das oben beschriebene carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-1) umfassen Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Maleinsäure, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dibutylmaleat, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, sowie Dibutylfumarat. Von diesen sind Acrylsäure und ihre Ester, Maleinsäure sowie Maleinsäureanhydrid besonders bevorzugt. Diese können entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Enthält das oben beschriebene, carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-1) Monomere mit einer Struktur, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann, müssen zumindest 50 mol-% aller aus dem Monomeren (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich solcher Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse der Monomeren mit der oben beschriebenen Struktur erhalten werden, unter der Bedingung, das bei den Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse der Monomeren mit der oben beschriebenen Struktur erhalten werden, das bei dieser Hydrolyse gebildete Carbonsäuresalz ebenfalls als Carboxylgruppe gezählt wird. Vorzugsweise weisen zumindest 60 mol-% der von dem Monomer (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten, insbesondere bevorzugt alle diese Struktureinheiten, eine Carboxylgruppe auf. Weisen mindestens 50 mol-% aller von dem carboxylgruppenhaltigen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe auf, erhält das Pfropfpolymer eine ausgezeichnete Hydrophilie. Wird ein Monomer (x), das eine Carboxylgruppe aufweist, zusammen mit dem Monomer (y), das eine Struktur aufweist, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann (z. B. einen Ester), gemeinsam als das carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte

Monomer (b2-1) verwendet, muß die Hydrolyse des Monomer (y) (z. B. ein Ester) nicht durchgeführt werden, wenn der Anteil des Monomeren (x) mit einer Carboxylgruppe wenigstens 50 mol-% beträgt.

Die Umwandlung in die Carbonsäure (oder ihr Salz) durch die oben beschriebene Hydrolyse kann zum Beispiel durch alkalische Hydrolyse in Wasser durchgeführt werden. Vorzugsweise wird unter Ausbildung einer wäßrigen Lösung oder einer Aufschlämmung Wasser zum Polymer gegeben (das aus der unten beschriebenen Pfropfpolymerisierung erhalten wurde), und anschließend Alkali zugegeben und die erhaltene Mischung gegebenenfalls erhitzt. Das Alkali ist in keiner besonderen Weise beschränkt, Natriumhydroxid ist jedoch bevorzugt. Der bei der Hydrolyse gebildete Alkohol kann als solcher belassen werden oder auch durch Erwärmen oder im Vakuum entfernt werden. Weiter kann die Carbonsäure (oder ihr Salz) nach der Umwandlung durch Hydrolyse entweder als Carbonsäure oder als Salz der Carbonsäure vorliegen.

Das kationische monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-2) unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, bestimmte Beispiele umfassen N-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, sowie 4-Vinylpyridin. Weiter kann das kationische monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-2) ein Produkt aus einem Verfahren sein, das einen Schritt umfaßt, in dem die Aminogruppe dieser Verbindungen mit einem herkömmlichen Quaternisierungsreagenz quaternisiert wird, wie Methylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat, sowie Benzylchlorid. Die Quaternisierung kann auch nach der Polymerisation durchgeführt werden.

Während des Verfahrens zur Herstellung des Pfropfpolymeren wird zuerst die Alkylenoxidkomponente, die Ethylenoxid enthält, polymerisiert um die Polyetherverbindung (A) zu erhalten, und dann die oben beschriebene Pfropfkomponente (B) auf die Polyetherverbindung (A) in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators pfropfpolymerisiert.

Die oben beschriebene Polyetherverbindung (A) kann z. B. mit einem Verfahren erhalten werden, das einen Schritt umfaßt, in dem die oben beschriebene Alkylenoxidverbindung, die Ethylenoxid als wesentlichen Bestandteil umfaßt, nach bekannten Verfahren in Gegenwart einer reaktiven Verbindung, die den Ort der Initiierung der Polymerisation bildet, polymerisiert wird.

Die oben beschriebene reaktive Verbindung, welche für die Herstellung der Polyetherverbindung (A) verwendet wird, unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, sofern die Verbindung einen Ort für die Initiierung der Polymerisation des cyclischen Ethers bilden kann. Bestimmte Beispiele sind Wasser, Alkohole, Halogenwasserstoffe, Ammoniak, Amine, Hydroxylamine, sowie Carbonsäuren. Unter diesen sind Wasser, Alkohole und Amine besonders bevorzugt. Bevorzugte Beispiele für Alkohole umfassen primäre Alkohole mit 1–22 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, sowie n-Butanol; aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, Octylphenol, tert-Butylphenol, Nonylphenol, sowie Naphtol; sekundäre Alkohole mit 3–18 Kohlenstoffatomen, wie Isopropanol, und Alkohole, die mit einem Verfahren erhalten werden, das einen Schritt der Oxidation von n-Paraffinen umfaßt; tertiäre Alkohole, wie tert-Butanol; Dirole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propandiol, Butandiol, sowie Propylenglycol; Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan; sowie Polyole, wie Sorbitol. Weiter umfassen Beispiele für Amine Ethylendiamin und Polyethylenimin. Diese beispielhaften Verbindungen, die als reaktive Verbindungen verwendet werden, können jeweils entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung der Poly-

etherverbindung (A) unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, es kann jedoch geeignet unter den folgenden ausgewählt werden: 1.) anionische Polymerisation unter Verwendung basischer Katalysatoren, wie starkem Alkali (z. B. Hydroxide und Alkoholate von Alkalimetallen) oder Alkylaminen; 2.) kationische Polymerisation unter Verwendung von Katalysatoren wie Metallhalogeniden, Halbmetallhalogeniden, Mineralsäuren, sowie Essigsäure; und 3.) Koordinationspolymerisation unter Verwendung von Kombinationen von Metallalkoxiden (z. B. von Aluminium, Eisen, Zink), Erdalkaliverbindungen, sowie Lewisäuren.

Die Polyetherverbindung (A) kann entweder ein Polyether sein, der direkt mit einem Verfahren erhalten wird, das einen Schritt umfaßt, in dem die oben erwähnte Alkylenoxidverbindung mit dem oben erwähnten Polymerisationsverfahren polymerisiert wird, oder ein Derivat des Polyethers. Beispiele derartiger Derivate sind vernetzte Produkte, die mit einem Verfahren erhalten werden, das einen Schritt umfaßt, in dem der Polyether mit einer Vernetzungsreagenz reagieren kann, das eine Vielzahl von Gruppen aufweist, wie Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Aminogruppen sowie Halogengruppen.

Der für die Pfropfpolymerisation verwendete Polymerisationsinitiator ist in keiner besonderen Weise beschränkt, organische Peroxide sind jedoch bevorzugt. Beispiele für bestimmte organische Peroxide umfassen: Ketonperoxide, wie Methylethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanonperoxid, Methylcyclohexanonperoxid, Methylacetoacetatperoxid, sowie Acetylacetonperoxid; Hydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumenhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid, sowie 2-(4-Methylcyclohexyl)propanhydroperoxid; Dialkylperoxide, wie Diter.-butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid, α,α' -Bis(tert.-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol, α,α' -Bis(tert.-butylperoxy)-p-isopropylhexin, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, sowie 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-3; Peroxyester, wie tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxy-laurat, tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-butylperoxyisophthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylcyclohexanoat, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxymaleat, Cumylperoxyoctoat, tert.-Hexylperoxypivalat, tert.-Hexylperoxyneohexanoat, sowie Cumylperoxyneohexanoat; Peroxyketale, wie n-Butyl-4,4-bis(tert.-butylperoxy)valerat, 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, sowie 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)octan; Diacylperoxide, wie Acetylperoxid, Isobutyrylperoxid, Octanoylperoxid, Decanoylperoxid, Lauroylperoxid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanoylperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, sowie m-Tolylperoxid; Peroxydicarbonate, wie Diisopropylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, Di-n-propylperoxydicarbonat, Bis-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimethylperoxydicarbonat, Dimethoxyisopropylperoxydicarbonat, Di(3-methyl-3-methoxybutyl)peroxydicarbonat, sowie Diallylperoxydicarbonat; sowie weitere organische Peroxide, wie Acetylcyclohexylsulfonylperoxid und tert.-Butylperoxyallylcarbonat. Diese beispielhaften Verbindungen, die als Polymerisationsinitiator verwendet werden können, können jeweils entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Die Menge des Polymerisationsinitiators unterliegt an

sich keinen Beschränkungen, bevorzugt liegt sie im Bereich von 0,1–30 Gew.-%, insbesondere 0,5–20 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfkomponente (B). Werden weniger als 0,1 Gew.-% Polymerisationsinitiator verwendet, ist der aufgepfropfte Anteil auf der Polyetherverbindung (A) im allgemeinen gering.

Wird mehr als 30 Gew.-% Polymerisationsinitiator verwendet, führt dies z. B. zu wirtschaftlichen Nachteilen, da bei einer Verwendung der oben beispielhaft angeführten organischen Peroxiden die organischen Peroxide teuer sind.

Das Verfahren, mit dem der Polymerisationsinitiator zugegeben wird, ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen. Der Polymerisationsinitiator kann vor dem Schritt der Pfropfpolymerisation zuerst zur Polyetherverbindung (A) und/oder jeder Pfropfkomponente (B) gegeben werden, er kann jedoch auch gleichzeitig mit der Zugabe jeder Pfropfkomponente (B) während des Schrittes der Pfropfpolymerisation zugegeben werden. Das zuletzt genannte Verfahren ist bevorzugt, d. h. das Verfahren, bei dem der Polymerisationsinitiator gleichzeitig mit der Zugabe jeder Pfropfkomponente (B) während der Pfropfpolymerisierung zugegeben wird.

Das für die Pfropfpolymerisation verwendbare Lösungsmittel ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen. Bevorzugt ist jedoch ein Lösungsmittel, bei dem die Konstante der Kettenübertragung des rohen Monomeren so gering wie möglich ist. Bestimmte Beispiele für derartige Lösungsmittel umfassen: Alkohole, wie Isobutanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, Ethylenglycolmonoalkylether, sowie Propylenglycolmonoalkylether; Diether wie Ethylenglycoldialkylether und Propylenglycoldialkylether; sowie Verbindungen der Essigsäure, wie Ethylacetat, Butylacetat, Essigsäureester von Ethylenglycolmonoalkylethern, sowie Essigsäureester von Propylenglycolmonoalkylethern. Diese beispielhaften Verbindungen können jeweils allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Beispiele für Alkylgruppen in den oben aufgeführten Alkoholen und Diethern sind Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl.

Die Menge an Lösungsmittel, die für die Pfropfpolymerisation verwendet wird, ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen, bevorzugt beträgt sie nicht mehr als 20 Gew.-% des gesamten Reaktionssystems und besonders bevorzugt wird im wesentlichen kein Lösungsmittel verwendet. Ist die Lösungsmittelmenge größer als 20 Gew.-% des gesamten Reaktionssystems, entsteht der Nachteil, daß der Pfropfanteil jeder Pfropfkomponente (B) klein sein kann.

Die Reaktionstemperatur während der Pfropfpolymerisation ist an sich in keiner Weise beschränkt, bevorzugt beträgt sie nicht weniger als 80°C, insbesondere bevorzugt ist sie im Bereich von 90–160°C gewählt. Beträgt die Reaktionstemperatur weniger als 80°C, läßt sich die Pfropfpolymerisierung so schwierig durchführen, daß der auf die Polyetherverbindung (A) aufgepfropfte Anteil gering ist. Beträgt die Reaktionstemperatur mehr als 160°C, entsteht der Nachteil, daß die Polyetherverbindung (A) und das gepfropfte Polymer pyrolysieren können.

Das erfindungsgemäße Pfropfpolymer weist eine gute Hydrophilie auf und zeigt eine sehr gute Absorption und Dispergierbarkeit auf, weshalb das gepfropfte Polymer z. B. bevorzugt für die folgenden Bereiche verwendet wird: Kesselsteingegenmittel, Waschmitteladditive, Hilfsstoffe bei der Textilfärbung, Verdicker, Dispergiermittel, Bindemittel und Feuchtigkeitsagentien für Kosmetik und Toilettenartikel, Beschichtungsmittel und Bindemittel für Papier; Dispergiermittel für Pigmente, sowie für Klebstoffe.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel umfaßt das erfindungsgemäße Pfropfpolymer als wesentlichen Be-

standteil. Das Kesselsteingegenmittel kann wirksam die Bildung von Kesselstein verhindern, da die Pyrrolidongruppe und die Oxyethylenkette im Pfropfpolymeren die anorganischen Partikel, die wenig in Wasser löslich sind, wie Calciumcarbonat, fein verteilen.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel weist eine Absorption von gewöhnlich nicht weniger als 0,25, vorzugsweise nicht weniger als 0,3, besonders bevorzugt nicht weniger als 0,4, insbesondere bevorzugt nicht weniger als 0,5 auf, gemessen mit dem unten erläuterten Dispergierbarkeitstest für Kesselstein. Bei diesem Dispergierbarkeitstest für Kesselstein bedeutet ein größerer numerischer Wert der Absorption eine geringere Trübung und damit eine bessere Dispergierbarkeit des Kesselsteins.

(Dispergierbarkeitstest für Kesselstein): Eine Menge von 1 g Talk mit einer Formel $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ wird in ein mit einem Hahn versehenes kolorimetrisches Röhrchen (Innendurchmesser 2,5 cm, Inhalt 100 ml) gegeben und 100 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, wobei die wäßrige Lösung in der Weise hergestellt wird, daß die Konzentration des Pfropfpolymeren 50 ppm beträgt ("ppm" bezieht sich hierbei auf Gewicht) und die Konzentration von Ca 200 ppm beträgt (berechnet als $CaCO_3$, zugegeben als $CaCl_2$). Anschließend wird das kolorimetrische Röhrchen jeweils 100 Mal auf und ab geschüttelt und dann für 3 Stunden stehen gelassen. Dann wird mit einer Pipette 1 ml der Testlösung aus einem Abschnitt in Höhe von 15 cm oberhalb des Bodens des kolorimetrischen Röhrchens entnommen, um die Absorption der Testlösung mit einem Spektrometer bei einer Wellenlänge von 380 nm und einer Zellengröße von 10×10 mm zu vermessen.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann neben dem Pfropfpolymer noch andere Komponenten umfassen. Beispiele für solchen anderen Komponenten sind Phosphorsäureverbindungen wie polymerisierte Phosphatsalze, Phosphonatsalze, und Phosphonocarbonsäuren; Salze von Metallen wie Zink, Fungizide wie Chlor, Hypochloritsalze, sowie Hydrazin. Diese beispielhaften Komponenten können jeweils allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Weiter sind die Mischungsverhältnisse dieser Komponenten nicht in bestimmter Weise beschränkt, sondern werden jeweils geeignet ausgewählt. Mit anderen Worten ist es für das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel ausreichend, wenn zumindest das vorher beschriebene Pfropfpolymer enthalten ist. Der Gehalt an gepfropftem Polymer im Kesselsteingegenmittel ist keinen besonderen Beschränkungen unterworfen, bevorzugt ist jedoch der Bereich von 0,1–100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1–100 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann Kesselstein verhindern und entfernen, wie Magnesiumsilikat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Zinkhydroxid, Zinkphosphat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Magnesiumhydroxid, Siliciumdioxid und Eisen, und zeigt insbesondere bei Siliziumdioxidkesselstein eine gute Dispergierbarkeit.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann als Ganzes dem Wassersystemen beigegeben werden, wie Kühlwassersystemen, Kochwassersystemen, Systeme für das Prozesswasser für die Stahlproduktion, Seewasserentsalzungsanlagen, Ölzuführungen, sowie Zellstoffkochern und Verdampfern für Schwarzwasser aus der Papierherstellung. Umfaßt das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel neben dem erfindungsgemäßen Pfropfpolymeren noch weitere Komponenten, können das Pfropfpolymer und die anderen Komponenten unabhängig voneinander zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel wird in einer Menge dem Wassersystem zugegeben, daß die Konzentration des oben beschriebenen Pfropfpolymeren (welches

das Kesselsteingegenmittel umfaßt) im betreffenden Wasserteilsystem in einen Bereich von gewöhnlich 0,1–100 ppm, vorzugsweise 0,5–50 ppm anfallen kann.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann zusammen mit herkömmlichen Kesselsteingegenmitteln verwendet werden, wobei Beispiele dafür umfassen: Acrylsäurepolymere, Maleinsäurepolymere; Copolymere von Acrylsäure mit monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäurekomponenten, wie 2-Hydroxy-3-allyloxypropansulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure; sowie Copolymere von Acrylsäure mit monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, welche eine Hydroxygruppe aufweisen, wie 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv enthält als wesentlichen Bestandteil das oben beschriebene erfindungsgemäße Pffropfpolymer. Die Oxyethylenkette und die Pyrridongruppe des Pffropfpolymeren absorbiert und verteilt Farbstoffe, wenn diese während der Wäsche von den Fasern in das Wasser herausgelöst werden, weshalb das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv wirksam verhindern kann, daß die Farbstoffe auf andere Fasern wandern. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv ein Inhibitor der Migration von Farbstoffen.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv zeigt eine inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen von gewöhnlich mindestens 25%, vorzugsweise mindestens 30%, insbesondere bevorzugt mindestens 40%, wobei dies mit dem weiter unten beschriebenen Verfahren gemessen wird. Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv kann eine inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen von mindestens 25% zur Verfügung stellen, und kann daher wirksam die Migration von Farbstoffen verhindern.

Inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen

Zunächst wurde eine Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die 20 Gew.-% Natriumdodecylsulfat, 15 Gew.-% Polyoxyethylenlauryl ether, 8 Gew.-% Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat, 7 Gew.-% Ethanol sowie 50 Gew.-% Wasser enthält. Anschließend wurden in einem 500 ml Becher mit Wasser der Härte 3° DH, das Calcium/Magnesium = 3/1 (mol) enthielt, 500 ml einer Waschlösung hergestellt, die 0,1 Gew.-% der oben beschriebenen Waschmittelzusammensetzung enthielt (Tensidgehalt 430 ppm), 0,4 ppm Evans Blau (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) als Farbstoff, sowie 10 ppm des Pffropfpolymeren. Dann wurden zwei quadratische Stücke Baumwollstoff (Originalstoff) mit einer Kantenlänge von 5 cm hergestellt und in die Waschlösung eingetaucht um den Baumwollstoff zu waschen, indem für 15 Minuten mit einem Magnetührer gerührt wurde. Als Nächstes wurde die Waschlösung durch das gleiche Wasser, wie oben beschrieben, ersetzt, um den Baumwollstoff zu Spülen, wozu wie oben beschrieben, für 15 Minuten mit einem Magnetührer gerührt wurde. Der gespülte Baumwollstoff wurde getrocknet und als Teststoff verwendet. Weiter wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben eine Waschlösung hergestellt, mit dem Unterschied, daß kein Pffropfpolymer zugegeben wurde, und zwei Stücke aus Baumwollstoff mit dieser Waschlösung gewaschen und anschließend in der gleichen Weise wie oben beschrieben gespült und getrocknet, und der so erhaltene Baumwollstoff als Blindstoff verwendet. Dann wurde das Reflexionsvermögen von jeweils zwei Stücken des Teststoffs, des Originalstoffs und des Blindstoffs mit einem kolorimetrischen Farbdifferenzmeter vermessen, um jeweils den Mittelwert der beiden Stücke als Y-Wert zu bestimmen und die Inhibierung der Farbstoffmigration aus den erhaltenen Y-Werten mit Hilfe der folgenden Gleichung zu bestimmen:

men:

$$\text{Inhibierung der Farbstoffmigration (\%)} = \frac{(\text{Y-Wert des Teststoffs} - \text{Y-Wert des Blindstoffs})}{(\text{Y-Wert des Originalstoffs} - \text{Y-Wert des Blindstoffs})} \times 100$$

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv wird wie pulverförmige oder flüssige Waschmittel und Weichspüler bei der Anwendung im Haushalt oder Waschmittel und Mittel zur Behandlung der Fasern bei einer industriellen Anwendung verwendet, um die inhibierende Wirkung auf die Migration der Farbstoffe zu nutzen. Die für diesen Zweck zugegebene Menge an Waschmitteladditiv ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen, wird aber wie bei pulverförmigen oder flüssigen Waschmitteln und Weichspülern für die Anwendung im Haushalt oder bei Waschmitteln und Mitteln zur Behandlung der Fasern für die industriellen Anwendung im Bereich von 0,05–20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–10 Gew.-% gewählt. Insbesondere wenn das Waschmitteladditiv zu dem Waschmittel gegeben wird, wird die Menge des Waschmitteladditivs so gewählt, daß die Menge des Pffropfpolymeren im Bereich von 0,1–5 Gew.-% des Tensids liegt. Weiter ist die Zusammensetzung oder die Form des Waschmittels, zu dem das Waschmitteladditiv gegeben wird, in keiner Weise beschränkt. Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv kann beispielsweise mit Waschmitteln verwendet werden, die anionische Tenside enthalten, nicht-ionische Tenside, oder Mischungen von diesen, und weiter kann die Form des Waschmittels pulverförmig oder flüssig sein.

Weiter kann das pulverförmige oder flüssige Waschmittel und der Weichspüler für die Anwendung im Haushalt oder das Waschmittel und das Mittel zur Behandlung der Fasern für die industriellen Anwendung, zu dem das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv gegeben wird, Acrylsäurepolymere und/oder Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere enthalten, die oft als Waschmitteladditive verwendet werden.

Wirkungen und Vorteile der Erfindung

Durch die vorliegende Erfindung wird ein neues Pffropfpolymer zur Verfügung gestellt, das eine gute Hydrophilie aufweist und eine sehr gute Absorptionsfähigkeit und Dispergierbarkeit besitzt.

Weiter wird durch die vorliegende Erfindung ein Kesselsteingegenmittel zur Verfügung gestellt, das eine sehr gute Dispergierbarkeit aufweist, sowie ein Waschmitteladditiv, das eine ausgezeichnete inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen zeigt.

Im Weiteren wird die Erfindung anhand von Beispielen bevorzugter Ausführungsformen und durch Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen genauer erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die unten beschriebenen Beispiele beschränkt.

Die Pffropfpolymeren, die Vergleichspffropfpolymeren sowie die Vergleichspolymeren, die nach den weiter unten beschriebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten wurden, wurden einem Test auf die Dispergierbarkeit von Kesselstein (sofern sie als Kesselsteingegenmittel verwendet wurden) sowie einer Bewertung der inhibierenden Wirkung auf die Migration von Farbstoffen (sofern sie als Inhibitoren für die Farbstoffmigration verwendet wurden) nach den folgenden Verfahren unterworfen:

Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein

Die Dispergierbarkeit von Talk mit der Formel $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, was einer typischen Zusammensetzung

eines silicahaltigen Kesselsteins in Kühlwassersystemen entspricht, wurde auf die folgende Weise bewertet:

1 g Talk (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) wurde in ein mit einem Hahn versehenes kolorimetrisches Röhrchen gegeben (Innendurchmesser: 2,5 cm, Inhalt 100 ml) und 100 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, die so hergestellt worden war, daß die Konzentration des Pfropfpolymeren 50 ppm betrug und die Konzentration von Ca 200 ppm (berechnet als CaCO_3 , zugegeben als CaCl_2). Anschließend wurde das kolorimetrische Röhrchen jeweils 100 Mal auf und ab geschüttelt und dann für 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde aus einem Abschnitt, der 15 cm oberhalb des Bodens des kolorimetrischen Röhrchens lag, 1 ml einer Probe mit einer Pipette entnommen. Die Trübung dieser Probe wurde durch Messung der Absorption der Probe in einem Spektrophotometer (UV-1200, Shimadzu Corporation) bei einer Wellenlänge von 380 nm und einer Zellengröße von 10×10 mm bestimmt. Ein höherer numerischer Wert der Absorption bedeutet eine bessere Dispergierbarkeit des Kesselsteins.

Inhibierung der Farbstoffmigration

Zunächst wurde eine Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die 20 Gew.-% Natriumdodecylsulfat, 15 Gew.-% Polyoxyethylenlaurylether, 8 Gew.-% Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat, 7 Gew.-% Ethanol und 50 Gew.-% Wasser enthielt.

Anschließend wurden in einem 500 ml Becher mit Wasser der Härte 3° DH, das Calcium/Magnesium = 3/1 (mol) enthielt, 500 ml einer Waschlösung hergestellt, die 0,1 Gew.-% der oben beschriebenen Waschmittelzusammensetzung enthielt (Tensidgehalt 430 ppm), 0,4 ppm Evans Blau (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) als Farbstoff, sowie 10 ppm des Pfropfpolymeren. Dann wurden zwei quadratische Stücke aus Baumwollstoff (Originalstoff) mit einer Kantenlänge von 5 cm hergestellt und in die Waschlösung eingetaucht um den Baumwollstoff zu waschen, indem für 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Nächstes wurde die Waschlösung durch das gleiche Wasser, wie oben beschrieben, ersetzt, um den Baumwollstoff zu Spülen wozu wie oben beschrieben für 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Der gespülte Baumwollstoff wurde getrocknet und als Teststoff verwendet. Weiter wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben eine Waschlösung hergestellt, mit dem Unterschied, daß kein Pfropfpolymer zugegeben wurde, und zwei Stücke aus Baumwollstoff mit dieser Waschlösung gewaschen und anschließend in der gleichen Weise wie oben beschrieben gespült und getrocknet, und der so erhaltene Baumwollstoff als Blindstoff verwendet. Dann wurde das Reflexionsvermögen von jeweils zwei Stücken des Teststoffs, des Originalstoffs und des Blindstoffs mit einem kolorimetrischen Farbdifferenzmeter (Modell ND-1001DP, Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.) vermessen, um jeweils den Mittelwert der beiden Stücke als Y-Wert zu bestimmen und die Inhibierung der Farbstoffmigration aus den erhaltenen Y-Werten mit Hilfe der folgenden Gleichung zu bestimmen:

Inhibierung der Farbstoffmigration (%) = $(Y\text{-Wert des Teststoffs} - Y\text{-Wert des Blindstoffs}) / (Y\text{-Wert des Originalstoffs} - Y\text{-Wert des Blindstoffs}) \times 100$

BEISPIEL 1

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol

mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde in einen Glasreaktor gegeben, der mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr sowie einem Rückflußkühler versehen war, und unter einem Stickstoffstrom zum Schmelzen erhitzt und dann unter Rühren bis auf 149°C erhitzt. Anschließend wurden 50 Gewichtsteile N-Vinylpyrrolidon und 2,5 Gewichtsteile Di-tert.-Butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von der NOF CORPORATION) getrennt voneinander tropfenweise kontinuierlich während einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur in einem Bereich von 149–150°C gehalten wurde. Anschließend wurde für eine weitere Stunde gerührt, wobei das Pfropfpolymer 1 erhalten wurde.

Es wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt und es wurde eine Absorption von 0,32 gemessen. Zusätzlich betrug der Inhibierungsgrad der Farbstoffmigration 33%.

BEISPIEL 2

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 148°C erhitzt. Anschließend wurden 1,9 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 34 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 3 Gewichtsteilen N-Vinylimidazol getrennt voneinander tropfenweise während 45 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 148–152°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 30 Minuten gerührt, wobei das Pfropfpolymer 2 erhalten wurde.

Mit dem Pfropfpolymer 2 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei die Absorption zu 0,47 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 54%.

BEISPIEL 3

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 2,5 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 30 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 20 Gewichtsteilen n-Butylacrylat getrennt voneinander tropfenweise während einer Stunde kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 140–141°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für eine weitere Stunde gerührt. Dann wurden 200 Gewichtsteile Wasser in den Reaktor gegeben um eine wäßrige Lösung herzustellen, zu der für die Hydrolyse 11,8 Gewichtsteile eine 48 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid gegeben wurde. Anschließend wurde der Rückflußkühler abgenommen und die wäßrige Lösung zur Entfernung des bei der Hydrolyse entstandenen n-Butanol auf 100° erhitzt, wodurch das Pfropfpolymer 3 erhalten wurde.

Aus der Säurezahl des Pfropfpolymer 3 kann geschlossen werden, daß als Ergebnis der Hydrolyse das Pfropfpolymer 3 so aufgebaut war, daß 90% der Struktureinheiten, die sich vom n-Butylacrylat ableiten, als Carbonsäure (bzw. als deren Salz) vorliegen.

Mit dem Pfropfpolymer 3 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,50 gemessen wurde.

VERGLEICHSPOLYMER 1

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 148°C erhitzt. Anschließend wurden 10 Gewichtsteile N-Vinylpyrrolidon und 0,5 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) getrennt voneinander tropfenweise während 30 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 148–152°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 30 Minuten gerührt, wobei das Vergleichspfpfopolymer 1 erhalten wurde.

Mit dem Vergleichspfpfopolymer 1 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,15 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 10%.

VERGLEICHSPOLYMER 2

Eine Menge von 50 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 4 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 25 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 50 Gewichtsteilen n-Butylacrylat getrennt voneinander tropfenweise während 60 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 140–142°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 30 Minuten gerührt und das Vergleichspfpfopolymer 2 erhalten.

Mit dem Vergleichspfpfopolymer 2 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,14 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 19%.

VERGLEICHSPOLYMER 3

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 3 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 2,5 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 30 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 20 Gewichtsteilen n-Butylacrylat getrennt voneinander tropfenweise während 60 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 140–141°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 60 Minuten gerührt und das Vergleichspfpfopolymer 3 ohne Hydrolyse erhalten.

Mit dem Vergleichspfpfopolymer 3 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,17 gemessen wurde.

Vergleichspolymer

Als Vergleichspolymer wurde ein Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (Molverhältnis = 7/3) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 60.000 gewählt und der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,19 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 3%.

Als Vergleichspolymer wurde eine Polyacrylsäure mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 5.000 ge-

wählt, wobei der Inhibierungsgrad für die Farbmigration –3% betrug.

Es können verschiedene Einzelheiten der Erfindung verändert werden, ohne den Kern der Erfindung zu verlassen. Weiter ist die oben gegebene Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung nur zum Zweck der Erläuterung vorgesehen und nicht um die Erfindung, wie sie durch die anliegenden Ansprüche und deren Äquivalente definiert ist, zu beschränken.

Patentansprüche

1. Pfpfopolymer, erhältlich nach einem Verfahren, das einen Schritt der Pfpfopolymerisation einer Pfpfkomponente (B) auf eine Polyetherverbindung (A) in einem Anteil umfaßt, daß die Pfpfkomponente (B) im Bereich von 0,1–1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) vorliegt, wobei die Polyetherverbindung (A) mit einem Verfahren erhalten wurde, das einen Schritt umfaßt, in dem eine Alkylenoxidkomponente mit einem Ethylenoxidgehalt von mindestens 50 mol-% polymerisiert wird, und die ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von mindestens 200 aufweist, und wobei weiter die Pfpfkomponente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt sowie gegebenenfalls ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2), wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfaßt, wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer sein kann, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, wobei in dem Fall, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer umfaßt, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführbar ist, mindestens 50 mol-% aller vom Monomer (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich solcher Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse des Monomeren mit der oben beschriebenen Struktur erhältlich sind, wobei wenn durch die Hydrolyse ein Carbonsäuresalz gebildet wird, dieses ebenfalls als Carboxylgruppe gezählt wird.

2. Pfpfopolymer nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von N-Vinylpyrrolidon (b1) und dem monoethylenisch ungesättigten Monomer (b2) so gewählt ist, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) in einem Bereich von 0–5 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil N-Vinylpyrrolidon (b1) vorliegt.

3. Pfpfopolymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) zumindest ein Mitglied aus der Gruppe umfaßt, die gebildet wird von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, den Estern dieser Säuren, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylimidazol sowie Vinylpyridin.

4. Verfahren zur Herstellung eines Pfpfopolymeren, umfassend die Schritte: Polymerisation einer Alkylenoxidkomponente mit einem Ethylenoxidanteil von mindestens 50 mol-%, wobei eine Polyetherverbindung (A) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von mindestens 200 erhalten wird; Pfpfopolymerisieren einer Pfpfkomponente (B) auf die Polyetherverbindung (A) in einem Verhältnis, daß die Pfpfkomponente (B) in einem Bereich von 0,1–1,2 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) vorliegt, wobei die Pfpfkomponente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch

ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfassen kann, unter der Bedingung, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer mit einer Struktur sein kann, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, wobei das Herstellverfahren weiter einen Schritt umfaßt, in dem das Pfropfpolymer hydrolisiert wird, wenn das Monomer (b2-1) ein Monomer mit einer Struktur umfaßt, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, wobei der Hydrolyseschritt in der Weise ausgeführt wird, daß zumindest 50 mol-% aller von dem Monomeren (b2-1) abgeleiteten Strukturereinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich der Carboxylgruppen, die aus dem Monomer mit der oben angegebenen Struktur durch Hydrolyse erhalten werden, wobei wenn bei der Hydrolyse ein Carbonsäuresalz gebildet wird, dieses ebenfalls als Carboxylgruppe gezählt wird.

5. Herstellverfahren nach Anspruch 4, wobei das Gewichtsverhältnis von N-Vinylpyrrolidon (b1) und dem monoethylenisch ungesättigtem Monomeren (b2) so gewählt wird, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) in einem Bereich von 0–5 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil des N-Vinylpyrrolidon (b1) vorliegt.

6. Kesselsteingegenmittel, umfassend als wesentlichen Bestandteil das Pfropfpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

7. Waschmitteladditiv, umfassend als wesentlichen Bestandteil das Pfropfpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

35

40

45

50

55

60

65